

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月7日

出願番号

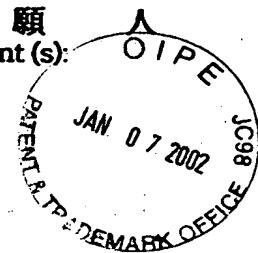
Application Number:

平成11年特許願第347290号

出願人

Applicant(s):

日産自動車株式会社



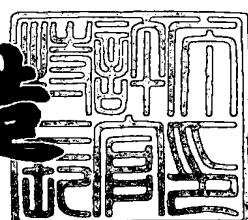
RECEIVED
JAN - 9 2002

TC 3700 MAIL ROOM

2000年9月1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3070165

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-00150

【提出日】 平成11年12月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/20

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

【氏名】 山本 伸司

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 ▲塙▼ 義一

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

特平11-347290

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に窒素酸化物と反応性の高い還元剤を生成する高反応性還元剤生成触媒を配置し、その下流側に還元剤により窒素酸化物を浄化するNO_x浄化触媒を配置した排気ガス浄化システムであって、

上記高反応性還元剤生成触媒が、上記内燃機関又は燃焼装置から排出される排気ガス中の炭化水素を部分酸化し、主生成物として一酸化炭素と水素を生成するHC改質触媒成分と、このHC改質触媒成分で未反応の炭化水素と一酸化炭素及び排気ガス中の水分と酸素から水素を生成するCO改質触媒成分と、を含むことを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項2】 上記高反応性還元剤生成触媒が、上記ガス通路の上流側に上記HC改質触媒成分を、下流側に上記CO改質触媒成分を有することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項3】 上記高反応性還元剤生成触媒と上記NO_x浄化触媒との間のガス通路に、二酸化窒素を生成するNO₂生成触媒を設置して成ることを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化システム。

【請求項4】 上記高反応性還元剤生成触媒の入口付近の排気ガス組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気になるように制御することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項5】 上記内燃機関又は上記燃焼装置の外部から炭化水素及び/又は一酸化炭素を供給して上記Z値制御を行うことを特徴とする請求項4記載の排気ガス浄化触媒システム。

【請求項6】 上記高反応性還元剤生成触媒で生成される還元剤が水素であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システムに用いる高反応性還元剤生成触媒であって、

上記H C改質触媒成分として、パラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも1種のものとを含み、

上記パラジウム及び／又は上記白金を0. 1～50g/L、上記アルカリ金属及び／又は上記アルカリ土類金属を5～100g/Lの割合で含むことを特徴とする高反応性還元剤生成触媒。

【請求項8】 上記C O改質触媒成分として、ロジウムを0. 1～50g/L、ジルコニウム酸化物を10～300g/Lの割合で含むことを特徴とする請求項7記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項9】 上記ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有し、このジルコニウム酸化物が次式 (A)



(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属、a = 0. 01～0. 5、b = 0. 5～0. 99、a + b = 1、cは、上記X及びZ rの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す)を満足する組成であることを特徴とする請求項8記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項10】 上記C O改質触媒成分として、パラジウムを0. 1～50g/L、セリウム酸化物を10～300g/Lの割合で含むことを特徴とする請求項8又は9記載の高反応性還元剤生成触媒。

【請求項11】 請求項3～6のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システムに用いるNO₂生成触媒であって、

触媒成分として白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものとを含んで成ることを特徴とするNO₂生成触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関や燃焼器等から排出される排気ガスを浄化するシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒に係り、特に、排気ガス中の窒素酸化物（NO_x）を高効率で浄化する排気ガス浄化システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）及び窒素酸化物（NO_x）等を浄化する触媒やシステムとしては、理論空燃比で働く三元触媒やそれを用いた排気浄化システムが知られている。また、内燃機関の排気ガスが酸素過剰のときのように、窒素酸化物の浄化が三元触媒では不可能な場合の窒素酸化物の浄化方法としては、特許掲載第2600429号公報に示されているように、排気ガスが酸素過剰の時にNO_xを吸収させ、吸収させたNO_xをNO_x吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させて放出させ、浄化処理するという浄化システムが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる三元触媒を用いた排気浄化システムでのNO_x浄化や特許掲載第2600429号公報に記載されているような浄化システムでは、吸収させたNO_xを脱離して浄化する時には、還元剤としてHCやCOを用いており、これらの従来技術では、NO_xを反応浄化させるためにはHCとCOを浄化触媒に供給する必要がある。このため、NO_x以外のHCやCOをも十分に浄化して良好な排気ガス浄化を実現するには、NO_x浄化触媒でのNO_x浄化反応で消費されなかった未浄化分のHC及びCOを浄化する必要があり、この対応策としては、NO_x浄化触媒上で同時に酸化反応させて浄化させるか、NO_x浄化触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する方法がある。

【0004】

しかしながら、かかる対応策では、NO_x浄化触媒やNO_x浄化触媒の下流の三元触媒が排気流路のエンジンから離れた位置に配置されるため、排気ガスのガス温度が低下してしまい、HC及びCO成分の十分な浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出されるHC及びCO成分の浄化が困難になるという課題

があった。

また、上述の如く、吸収させたNO_xを放出させて浄化処理する時に、排気ガス中のHC及びCO成分を増加させて酸素濃度を低下させると、燃費向上効果が十分には得られなくなるという課題もあった。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つHC及びCO成分、特にエンジン始動直後の低温時であってもNO_x浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、NO_x浄化触媒の上流に所定のHC改質触媒成分とCO改質触媒成分とを含有する特定の高反応性還元剤生成触媒を配置し、排気ガス成分(HC、CO、H₂O及びO₂)から生成した高反応性の還元剤、代表的には水素(H₂)をNO_x浄化触媒に供給することにより、上記課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に窒素酸化物と反応性の高い還元剤を生成する高反応性還元剤生成触媒を配置し、その下流側に還元剤により窒素酸化物を浄化するNO_x浄化触媒を配置した排気ガス浄化システムであって、

上記高反応性還元剤生成触媒が、上記内燃機関又は燃焼装置から排出される排気ガス中の炭化水素を部分酸化し、主生成物として一酸化炭素と水素を生成するHC改質触媒成分と、このHC改質触媒成分で未反応の炭化水素と一酸化炭素及び排気ガス中の水分と酸素から水素を生成するCO改質触媒成分と、を含むことを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記高反応性還元剤生成

触媒が、上記ガス通路の上流側に上記HC改質触媒成分を、下流側に上記CO改質触媒成分を有することを特徴とする。

【0009】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒と上記NO_x浄化触媒との間のガス通路に、二酸化窒素を生成するNO₂生成触媒を設置して成ることを特徴とする。

【0010】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒の入口付近の排気ガス組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気になるように制御することを特徴とする。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記内燃機関又は上記燃焼装置の外部から炭化水素及び／又は一酸化炭素を供給して上記Z値制御を行うことを特徴とする。

【0012】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記高反応性還元剤生成触媒で生成される還元剤が水素であることを特徴とする。

【0013】

更にまた、本発明の高反応性還元剤生成触媒は、上述の如き排気ガス浄化システムに用いる高反応性還元剤生成触媒であって、

上記HC改質触媒成分として、パラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも1種のものとを含み、

上記パラジウム及び／又は上記白金を0.1～50g/L、上記アルカリ金属及び／又は上記アルカリ土類金属を5～100g/Lの割合で含むことを特徴とする。

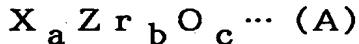
【0014】

また、本発明の高反応性還元剤生成触媒の好適形態は、上記CO改質触媒成分として、ロジウムを0.1～50g/L、ジルコニウム酸化物を10～300g

／Lの割合で含むことを特徴とする。

【0015】

更に、本発明の高反応性還元剤生成触媒の他の好適形態は、上記ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有し、このジルコニウム酸化物が次式（A）



（式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ 、cは、上記X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す）を満足する組成であることを特徴とする。

【0016】

更にまた、本発明の高反応性還元剤生成触媒の更に他の好適形態は、上記CO改質触媒成分として、パラジウムを $0.1 \sim 50\text{ g/L}$ 、セリウム酸化物を $10 \sim 300\text{ g/L}$ の割合で含むことを特徴とする。

【0017】

また、本発明のNO₂生成触媒は、上述の如き排気ガス浄化システムに用いるNO₂生成触媒であって、

触媒成分として白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものとを含んで成ることを特徴とする。

【0018】

【作用】

本発明においては、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に、HC改質触媒成分及びCO改質触媒成分を含む高反応性還元剤生成触媒を設置することにより、排気ガス成分（HC、CO、H₂O及びO₂）からNO_x浄化に好適な還元剤（H₂）を生成する。そして、生成したH₂を上記高反応性還元剤生成触媒の下流側に設置した、NO_x浄化触媒に供給することにしたため、NO_xを高効率で浄化処理できる。

更に、本発明の好適形態においては、NO_x浄化触媒の上流側に二酸化窒素（NO₂）生成触媒を配置したため、より低温時でもNO_xの浄化処理が実行でき

る。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化システム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒について、図面を参照して詳細に説明する。

上述の如く、本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関又は燃焼装置のガス通路の上流側に高反応性還元剤生成触媒を設置し、その下流側にNO_x浄化触媒を配置して成る。具体的には、図1に示すような排気ガス浄化システムを例示することができる。

【0020】

図1において、内燃機関の一例であるエンジン（Eng）からは、排気系のガス通路が延在して配設されており、このガス通路のエンジンの直後には、高反応性還元剤生成触媒1が配置され、その下流には、NO_x浄化触媒2が配置されている。

また、上記高反応性還元剤生成触媒1は、HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを含んで成る。

【0021】

上記高反応性還元剤生成触媒1では、図1に示したように、上記ガス通路の上流側に上記HC改質触媒成分1aを配置し、その下流側にCO改質触媒成分1bを配置することができる。この場合には、HC改質反応生成物や部分酸化反応生成物などのNO_xと反応性の高い還元剤、即ちH₂の存在比率が高い還元剤を効率良く連続的に生成できるため好ましい。

【0022】

また、上記高反応性還元剤生成触媒1では、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを個別で配置することや一体構造型で配置することが可能である。

例えば、図5に示すように、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを1つのコンバーター内に直列且つ二段構造に配置することができる。この場合には、両触媒の配置（量、大きさ、距離など）を制御することで、各触媒が

促進できる反応、即ち、後述の(1)～(9)式の反応を促進できるため、排気ガスから H_2 を有効に生成できる。また、各触媒成分の機能が分離され反応場が好適な状態となるため、エンジン始動直後の低温時であってもかかる還元剤を高効率で生成できる。

一方、図6に示すように、上記HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1bを一体構造で配置することができる。この場合には、排気ガスの流れ方向や拡散方向を好適に対応させることで、両触媒の反応過程を促進し、排気ガスから H_2 を有効に生成できる。なお、同図に示したように、他のCO改室触媒成分1b'を付加することも可能であり、これにより、 H_2 生成を更に効率化することができる。

【0023】

なお、図1に図示していないが、上記高反応性還元剤生成触媒1とNOx浄化触媒2との間にNO₂（二酸化窒素）生成触媒を配置することができる。この場合には、酸素過剰雰囲気でNO₂を生成し、排気ガス上流側で生成した H_2 を利用して、エンジン始動直後の低温時でもNOxを有効に浄化処理できるので好ましい。

【0024】

本発明において、上述した触媒成分は、一体構造型の担体にコートして用いることが好ましい。特に、一体構造型担体としては、耐熱性材料からなるモノリス担体が好ましく、例えば、コーチェライトなどのセラミックスやフェライト系ステンレスなどの金属を材料とした担体を用いることができる。

【0025】

次に、上記各触媒成分で促進される反応について説明する。

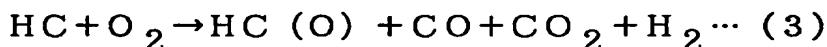
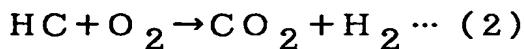
本実施形態の排気ガス浄化システムにおいては、まず、上流側の高反応性還元剤生成触媒1が排ガス中のHC及びCOを改質することにより、NOx浄化触媒2の入口における排ガス中の H_2 比率を制御し、その後、下流側のNOx浄化触媒2が、 H_2 を主成分とする好適な還元剤を用いてNOx浄化反応を有意に進行させる。

この際、上記HC改質触媒成分1aは、排気ガス中のHCを部分酸化し、主生

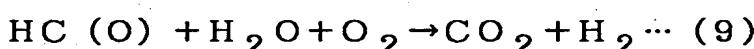
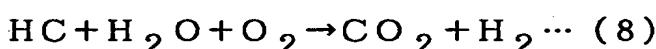
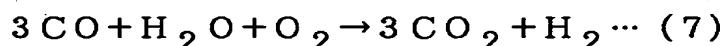
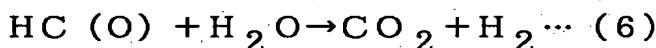
成物としてCOとH₂を生成する。一方、上記CO改質触媒成分1bは、HC改質触媒成分1aでは反応しないか又は反応不十分のHC及びCOと、排気ガス中のH₂O及びO₂とよりH₂を生成する。

【0026】

代表的には、上記HC改質触媒成分1aにおいて、次式(1)～(3)



に示す反応が促進され、上記CO改質触媒成分1bにおいて、次式(4)～(9)

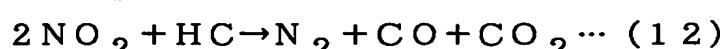
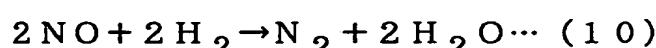


に示す反応が促進される。なお、上記式中の「HC(O)」は、HCの部分酸化物を示す。

以上のように、上記高反応性還元剤生成触媒1では、NOx浄化触媒2の上流におけるH₂の酸化反応を抑制するとともに、HC・CO改質反応を促進する。

【0027】

また、排気ガス浄化システムに配置するNOx浄化触媒2は、還元剤が供給された時にNOxを還元浄化できれば十分であるが、NOxを酸素過剰雰囲気で酸化吸収できる触媒であることが好ましく、NOx浄化触媒2は、次式(10)～(13)



に示す反応が促進される。

なお、上述のNO₂生成触媒を設置してNO₂を供給すれば、上記反応(12)及び(13)を促進できるので、エンジン始動直後などにHC・CO改質触媒成分が未だ十分に活性化しておらず、H₂が少ないときでもNO_x浄化を促進でき、よりいっそう低温からのNO_x浄化を実現できる。

【0028】

更に、本実施形態では、上記エンジンから上記高反応性還元剤生成触媒1へ排出される排気ガス組成を、Z値が断続的に1.0以下の炭化水素過剰雰囲気であるリッチ雰囲気に制御することができ、この場合には、高反応性還元剤生成触媒1へ供給される排気ガス成分がHC過剰のリッチ雰囲気を形成するため、上述の(1)～(3)、(5)、(6)、(8)及び(9)式の反応が積極的に行われ、更にH₂を高効率で生成できる。ここで、Z値とは、一定量の燃料当たりに用いる空気量のことをいう。

【0029】

なお、上記Z値制御は、上記エンジンの外部からHC及び/又はCOを供給できる手段により制御することが好ましく、例えば、上記高反応性還元剤生成触媒1の上流にHC供給装置を設け、この装置を断続的にON/OFF制御することなどが挙げられる。

【0030】

ここで、上述した各触媒成分が、本実施形態の排気ガス浄化触媒システムにおいて機能する一連の触媒作用・反応プロセスの概要を図2に示す。同図においてCat. 1(左上)では、HC改質触媒成分1aが、エンジンアウトの排ガス中のCOの消費(浄化)を抑制するとともに、HCを部分酸化しCOとH₂を生成するプロセスを示している。また、Cat. 2(左下)では、CO改質触媒成分1bが、COの水蒸気改質によりH₂を生成するプロセスを示している。更に、Cat. 4(右下)では、NO_x浄化触媒2が、上流側の高反応性還元剤生成触媒1から供給されるH₂を利用して、NO_xを浄化するプロセスを示している。なお、Cat. 3(右上)では、必要に応じて随時配置できるNO₂生成触媒が、NO₂を生成してNO_x浄化反応の促進を図るプロセスを示している。

【0031】

また、具体的には、例えば、図3 (A) に示すように、本実施形態では三元触媒成分の組合せ及び配置を採用することもでき、この結果、上述の触媒作用・反応プロセスにより排気ガスが処理される。即ち、 H_2 の生成が促進されるとともに、 H_2 の消費が抑制され、下流の NO_x 処理触媒に好適な還元剤を供給できる。

【0032】

これに対して、従来から三元触媒として広く知られている Pt、Pd 又は Rh 及びこれらの任意の組合せと、アルミナ、セリウム酸化物及びジルコニウム酸化物とを含む触媒を用いると、図3 (B) に示すように、反応過程で H_2 の生成が起り得るが、同時に H_2 の消費が進行してしまう。

【0033】

次に、本実施形態の排気ガス処理システムで用いる上記高反応性還元剤生成触媒1 (HC改質触媒成分1a及びCO改質触媒成分1b) 、上記 NO_x 処理触媒及び上記 NO_2 生成触媒の構成成分について説明する。

上記高反応性還元剤生成触媒1に含まれる上記HC改質触媒成分1aは、Pd 及び/又はPtと、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらを任意に組合せたものとを含有する。この結果、上記HC改質触媒成分は、HCを部分酸化し主生成物としてCO及び H_2 を効率良く生成する。即ち、触媒活性種である上記Pd 及び/又はPtが、排気ガス中のHC成分と酸素との部分酸化反応を促進し、代表的には、上述の(1)～(3)式に示す反応により H_2 、CO 、 CO_2 、又は部分酸化した状態のHC (HC (O)) が生成する。

【0034】

また、上記HC改質触媒成分1aは、本排気ガス処理システム内部の空間速度や温度等の条件変動に素早く対応させるため、上記Pd 及び/又はPtの含有量を0.1～50g/Lとすることが好ましい。Pd 及び/又はPtの含有量が0.1g/L未満では十分な触媒活性が得られず、50g/Lを超えても触媒の添加量に見合った触媒活性が得られない。

更に、上記Pd 及び/又はPtの酸化力を効果的に調節するため、上記アルカ

リ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量を5～100g/Lとすることが好ましい。アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が5g/L未満では十分な触媒活性の調節効果が得られず、100g/Lを超えても触媒の添加量に見合った触媒活性が得られない。

更にまた、上記HC改質触媒成分1aが、アルミナを含有するときは、Pd及び／又はPtの分散性が向上し、COとH₂の生成能が向上する。

【0035】

上記高反応性還元剤生成触媒1に含まれる上記CO改質触媒成分1bには、ロジウム(Rh)及びジルコニウム酸化物を含有させることができる。この結果、CO改質触媒成分1bは、HC及びCOと排気ガス中のH₂OからH₂を有効に生成できる。即ち、上記CO改質触媒成分1bは、触媒活性種であるRh上で、好ましくは上流のHC改質触媒成分1aのPd上で生成された部分酸化状態のHC(HC(O))、H₂O、CO及びH₂Oを反応させて、代表的には、上述の(4)～(9)式に示す反応により、H₂を生成させることが容易になる。

また、このCO改質触媒成分1bには、Rh及びジルコニウム酸化物を含有させることができ、これにより、Rhの酸化による触媒性能の低下が抑制され易くなる。

【0036】

更に、上記CO改質触媒成分1bは、本発明の排気ガス浄化システム内部の空間速度や温度等の条件変動に素早く対応するためには、Rhの含有量を0.1～50g/L、ジルコニウム酸化物の含有量を10～300g/Lとすることが好ましい。Rhの含有量が0.1g/L未満では十分な触媒活性が得られにくく、50g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、ジルコニウム酸化物の含有量が10g/L未満ではRhの触媒性能の改質効果が十分に得られないことがあり、300g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。

【0037】

更にまた、上記CO改質触媒成分1bに含まれるジルコニウム酸化物としては、次式(A)

X_aZ_rbO_c…(A)

を満たす組成であるジルコニウム酸化物を用いることができる。なお、上記式(A)中のXは、Mg、Ca、Sr又はBa及びこれらの任意の組合せにかかるアルカリ土類元素であり、原子数a、b及びcは、a=0.01~0.5、b=0.5~0.99、a+b≤1を満足することが好ましい。

【0038】

ジルコニウム酸化物の使用により、Rhの電子状態を好適な状態に維持できるため、H₂生成能をより向上できる。aが0.01未満ではジルコニウム酸化物に対する添加元素の改質効果が十分に得られないことがあり、0.5を超えると耐熱性が悪化し、触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、a+b>1ではジルコニウム酸化物の構造安定性が低下し、添加元素が表面に析出しRhの触媒活性が低下することがある。

【0039】

また、上記CO改質触媒成分1bにおけるCOの水蒸気改質反応を促進させるため、上記CO改質触媒成分にPd及びセリウム(Ce)酸化物を含有させることができ（図6の1b'参照）。このとき、Pdの電子状態を好適な状態に維持し、HC、CO及び排ガス中のH₂OよりH₂を高効率で生成させるため、Pdを0.1~50g/L、セリウム(Ce)酸化物を10~300g/Lの割合で含有させることが好ましい。Pdの含有量が0.1g/L未満では十分な触媒活性が得られないことがあり、50g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。また、Ce酸化物の含有量が10g/L未満ではPdの触媒性能である改質効果が十分に得られないことがあり、300g/Lを超えると触媒の添加量に見合った触媒活性が得られないことがある。

【0040】

上記NO₂生成触媒には、触媒成分として白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)及びこれらを任意に組合せた貴金属元素と、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらを任意に組合せたものとを用いることができる。

【0041】

上記NO_x浄化触媒2としては、例えば、Pt、Pd及びRhをアルミナに担持して成る触媒などを用いることができる。

なお、本実施形態では、HC及びCOを上記NO_x浄化触媒2の前で殆ど浄化処理できるため、上記NO_x浄化触媒2が必ずしもHC及びCO浄化性能を有する必要はない。

【0042】

以上のように、本実施形態では、触媒成分の組合せ及び配置を制御することにより、主に排気ガス成分からH₂を生成し、且つH₂の消費を抑制でき、従来は有効利用することが不可能であったH₂をNO_x浄化触媒に好適な還元剤として利用できる。具体的には、全還元剤量に対するH₂量 (=H₂量/全還元剤量) が0.3以上であるときに、良好なNO_x浄化を実現できる。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0044】

【排気ガス浄化システムの構築】

表1に示すように、HC改質触媒成分SX1～5、CO改質触媒成分SR1～12、高反応性還元剤生成触媒SRX1～5 (HC改質触媒成分とCO改質触媒成分とを一体構造型としたもの)、NO₂生成触媒NO1～2、NO_x浄化触媒NR1及び比較例1の触媒TWC1をそれぞれ調製した。その後、これらを組合せて表2に示すように搭載し、排ガス浄化システムを構築した。なお、表2の搭載位置「1、2、3」は、エンジンから排気下流側に対し、それぞれ「前段、中段、後段」の位置を示している。

【0045】

(1) HC改質触媒成分の調製

(実施例1)

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末 (粉末A) を得た。この粉末AのPd濃度は8

0重量%であった。

粉末Aを750部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を1250部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（0.8L、900セル/2ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、HC改質触媒成分SX1（コート層重量100g/L-担体）を得た。

【0046】

（実施例3～6）

Pd量を変えた以外は実施例1と同様の操作を繰り返し、HC改質触媒成分SX2～SX5を得た。

【0047】

（2）CO改質触媒成分の調製

（実施例2）

硝酸Rh水溶液をジルコニウム酸化物（ZrO₂）粉末に含浸し、乾燥後空気中400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末B）を得た。この粉末のRh濃度は6.0重量%であった。

粉末Bを1000部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を1250部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（0.5L、900セル/2ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、CO改質触媒成分SR1（コート層重量125g/L-担体）を得た。

【0048】

（実施例7～10）

Rh量を変えた以外は、実施例2（SR1）と同様の操作を繰り返し、CO改質触媒成分SR2～SR5を得た。

【0049】

（実施例11～17）

更にアルカリ土類金属を添加した以外は、実施例8（SR3）と同様の操作を繰り返し、CO改質触媒成分SR6～SR12を得た。

【0050】

(3) 高反応性還元剤生成触媒の調製（一体構造型）

(実施例18)

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末C）を得た。この粉末CのPd濃度は20.0重量%であった。

粉末Cを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（1.3L、900セル／2ミル）の排気ガス入口側（1／3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、図6に示す第一層部分にHC改質触媒成分を担持させた（触媒SX6）。

【0051】

硝酸Pd水溶液をセリウム酸化物（CeO₂）粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末D）を得た。この粉末のPd濃度は20.0重量%であった。

粉末Dを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（触媒SX6）の排気ガス出口側（2／3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、図6に示す第3層部分にCO改質触媒成分を担持させた（触媒SR13）。

【0052】

硝酸Rh水溶液をジルコニウム酸化物（ZrO₂）粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニウム酸化物粉末（粉末E）を得た。この粉末のRh濃度は20.0重量%であった。

粉末Eを500部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を500部と

純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコーチェライト質モノリス担体（触媒SR13）の排気ガス出口側（2/3）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、図6に示す第2層部分にCO改質触媒成分を担持させ、高反応性還元剤生成触媒SXR1を得た。

【0053】

（実施例19及び20）

第2層部分のCO改質触媒成分にアルカリ土類金属を加えた以外は、実施例18と同様の操作を繰り返し、高反応性還元剤生成触媒SXR2及びSXR3を得た。

【0054】

（実施例21及び22）

第2層部分のCO改質触媒成分にアルカリ土類金属を加え、第3層部分のCO改質触媒成分にジルコニウム酸化物を加えた以外は、実施例18と同様の操作を繰り返し、高反応性還元剤生成触媒SXR4及びSXR5を得た。

【0055】

（4）NO₂生成触媒の調製

（実施例23）

ジニトロジアンミン白金酸水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空気中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末F）を得た。この粉末FのPt濃度は5.0重量%であった。

粉末Fを1000部と硝酸性アルミナゾル（固形分として20%）を1250部と純水500部を磁性ボールミルに投入し、1時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリーをコーチェライト質モノリス担体（0.5L、400セル/6ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量125g/L-担体（触媒F）を得た。

触媒Fに酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaOとして35g/L担持したNO₂生成触媒NO1を得た。

【0056】

(実施例24)

Pdを加えた以外は、実施例23と同様の操作を繰り返し、NO₂生成触媒NO₂を得た。

【0057】

(5) NO_x浄化触媒の調製

(実施例25)

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400°Cで1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末G）を得た。この粉末のPd濃度は5.0重量%であった。

硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400°Cで1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末H）を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

炭酸ランタンと炭酸バリウムと炭酸コバルトの混合物にクエン酸を加え、乾燥後700°Cで焼成し、粉末（粉末I）を得た。この粉末は金属原子比でLa/Ba/Co=2/7/10であった。

粉末Gを77g、粉末Hを12.9g、粉末Iを80.0g、アルミナ粉末を30.2g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。このスラリーをコージェライト質モノリス担体（1.3L、400セル/6ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成し、コート層重量90.1g/L担体（触媒I）を得た。

触媒Iに酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaOとして35g/L担持したNO_x浄化触媒NR1を得た。

【0058】

(6) 比較例1の触媒の調製

マニ三元触媒としては、貴金属としてパラジウムを用い、活性アルミナ上に担持したものをスラリー状にして、1.3Lのセラミックス製のハニカム担体にコーティングしたものを用いた。この時にパラジウム量が240g/cfになるよ

うにし、触媒TWC1を得た。

【0059】

【性能評価】

実施例1～25及び比較例1の触媒仕様及び触媒構造を表1にまとめて示す。

また、実施例26～50及び比較例2では、上記実施例及び比較例で得られた触媒を表2に示すように搭載し、以下の評価条件でエミッション評価(LA-4)を行った。図1に使用した評価システムを、表2に評価結果(HC, CO及びNOxの残存率)を示す。

【0060】

1. システム耐久評価

(耐久条件)

エンジン排気量	3000cc
燃料	日石ダッシュガソリン (Pb = 0 mg/usg, S = 30 ppm以下)
触媒入口ガス温度	650°C
耐久時間	100時間

【0061】

2. システム性能評価

(性能評価条件)

触媒容量	1: H ₂ 生成触媒 1.3L 2: NOx浄化触媒 1.3L
評価車両	日産自動車株式会社製 直噴1.8Lエンジン (60秒毎に一回5秒間、Z値を0.75まで変動させる制御)

【0062】

【表1】

触媒仕様	触媒仕様	触媒構造			Pd (g/L)	Pt (g/L)	Rh (g/L)
		第一層	第二層	第三層			
実施例1	SX1	Pd/A1203	Rh/Zr02	-	6.0	-	-
実施例2	SR1	Pd/A1203	Rh/Zr02	-	-	-	6.0
実施例3	SX2	Pd/A1203	Pd/A1203	-	0.1	-	-
実施例4	SX3	Pd/A1203	Pd/A1203	-	10.0	-	-
実施例5	SX4	Pd/A1203	Pd/A1203	-	40.0	-	-
実施例6	SX5	Pd/A1203	Pd/A1203	-	55.0	-	-
実施例7	SR2	Rh/Zr02	Rh/Zr02	-	-	-	0.1
実施例8	SR3	Rh/Zr02	Rh/Zr02	-	-	-	10.0
実施例9	SR4	Rh/Zr02	Rh/Zr02	-	-	-	40.0
実施例10	SR5	Rh/Zr02	Rh/Zr02	-	-	-	55.0
実施例11	SR6	Rh/Ce0.12r0.902	Rh/Ce0.12r0.902	-	-	-	10.0
実施例12	SR7	Rh/Ce0.22r0.802	Rh/Ce0.22r0.802	-	-	-	10.0
実施例13	SR8	Rh/Ce0.5r0.502	Rh/Mg0.12r0.902	-	-	-	10.0
実施例14	SR9	Rh/Mg0.12r0.902	Rh/Sr0.12r0.902	-	-	-	10.0
実施例15	SR10	Rh/Sr0.12r0.902	Rh/Ba0.12r0.902	-	-	-	10.0
実施例16	SR11	Rh/Ba0.12r0.902	Rh/Ce0.12r0.802	-	-	-	10.0
実施例17	SR12	Rh/Ce0.12r0.802	Pd/A1203	Rh/Zr02	Pd/Ce02	10.0	-
実施例18	SXR1	Pd/A1203	Pd/A1203	Rh/Zr02	Pd/Ce02	10.0	-
実施例19	SXR2	Pd/A1203	Rh/Ce0.12r0.902	Pd/Ce02	10.0	-	10.0
実施例20	SXR3	Pd/A1203	Rh/Mg0.12r0.902	Pd/Ce02	10.0	-	30.0
実施例21	SXR4	Pd/A1203	Rh/Sr0.12r0.902	Pd/Zr0.2Ce0.802	10.0	-	10.0
実施例22	SXR5	Pd/A1203	Rh/Ba0.12r0.902	Pd/Zr0.5Ce0.502	10.0	-	-
実施例23	NO1	Pt/A1203+Ba	-	-	-	5.0	-
実施例24	NO2	Pt-Pd/A1203+Ba	-	-	5.0	5.0	-
実施例25	NR1	Pt-Pd-Rh/A1203	-	-	3.9	-	0.4
比較例1	TWC1	Pd/A1203	-	-	8.5	-	-

【0063】

【表2】

	搭載位置			残存率 (%)		
	1 触媒仕様	2 触媒仕様	3 触媒仕様	HC	CO	NOx
実施例26	SX1	SR1	NR1	1.3	1.9	2.4
実施例27	SX1	SR2	NR1	1.2	1.8	2.2
実施例28	SX1	SR3	NR1	1.1	1.7	2.1
実施例29	SX1	SR4	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例30	SX1	SR5	NR1	1.2	1.8	2.0
実施例31	SX1	SR6	NR1	1.2	1.7	2.0
実施例32	SX1	SR7	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例33	SX1	SR8	NR1	1.2	1.7	1.9
実施例34	SX1	SR9	NR1	1.3	1.6	2.1
実施例35	SX1	SR10	NR1	1.3	1.6	2.2
実施例36	SX1	SR11	NR1	1.2	1.7	2.0
実施例37	SX1	SR12	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例38	SX2	SR6	NR1	1.1	1.9	1.9
実施例39	SX3	SR6	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例40	SX4	SR6	NR1	1.1	1.8	2.0
実施例41	SX5	SR6	NR1	1.2	1.8	2.0
実施例42	SXR1	—	NR1	1.1	1.9	2.1
実施例43	SXR2	—	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例44	SXR3	—	NR1	1.3	1.8	2.2
実施例45	SXR4	—	NR1	4.2	7.1	7.3
実施例46	SXR5	—	NR1	1.2	1.8	2.1
実施例47	SXR1	SR1	NR1	1.1	1.9	1.9
実施例48	SXR2	SR6	NR1	1.1	1.8	1.9
実施例49	SXR3	NO1	NR1	1.1	1.8	2.0
実施例50	SXR4	NO2	NR1	1.2	1.8	2.0
比較例2	TWC1	—	—	4.2	7.1	7.3

【0064】

以上、本発明を好適実施例及び比較例により詳細に説明したが、表2に示すように比較例に比べ実施例は触媒活性が高く、HC、CO及びNOxの残存率が低いことから優れた排気ガス浄化性能を示すことがわかる。

また、図4に示すように、従来の三元触媒（比較例2）及び実施例26のLA4モードにおけるH₂生成挙動を比較すると、実施例の方が、H₂生成量が多い

ことが分かる。

【0065】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、NOx浄化触媒の上流に所定のHC改質触媒成分とCO改質触媒成分とを含有する特定の高反応性還元剤生成触媒を配置し、排気ガス成分(HC、CO、H₂O及びO₂)から生成した高反応性の還元剤、代表的には水素(H₂)をNOx浄化触媒に供給することとしたため、酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つHC及びCO成分、特にエンジン始動直後の低温時であってもNOx浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施形態を示すシステム構成図である。

【図2】

本発明の排気ガス浄化システムにおける各触媒の作用・反応プロセスの概要を示す図である。

【図3】

H₂生成可能な触媒及びH₂生成不可能な触媒の成分構成を示す断面図である。

【図4】

実施例及び比較例のH₂生成挙動を比較したグラフである。

【図5】

本発明の高反応性還元剤生成触媒における触媒の配置構造の一例を示す断面図である。

【図6】

本発明の高反応性還元剤生成触媒における触媒の配置構造の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 高反応性還元剤生成触媒

1 a HC改質触媒成分

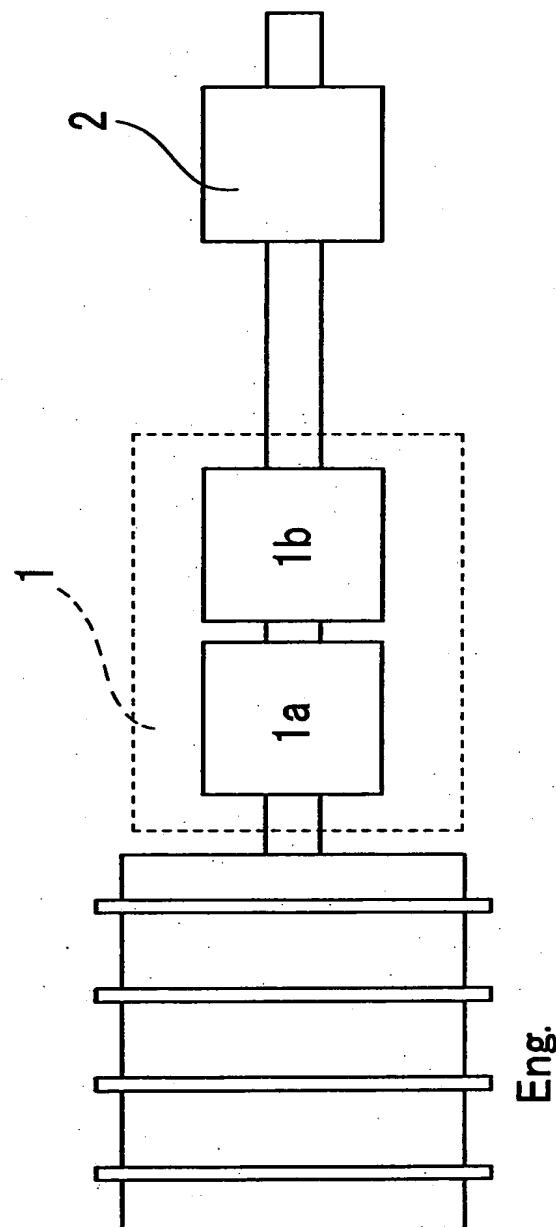
1 b CO改質触媒成分

1 b' CO改質触媒成分

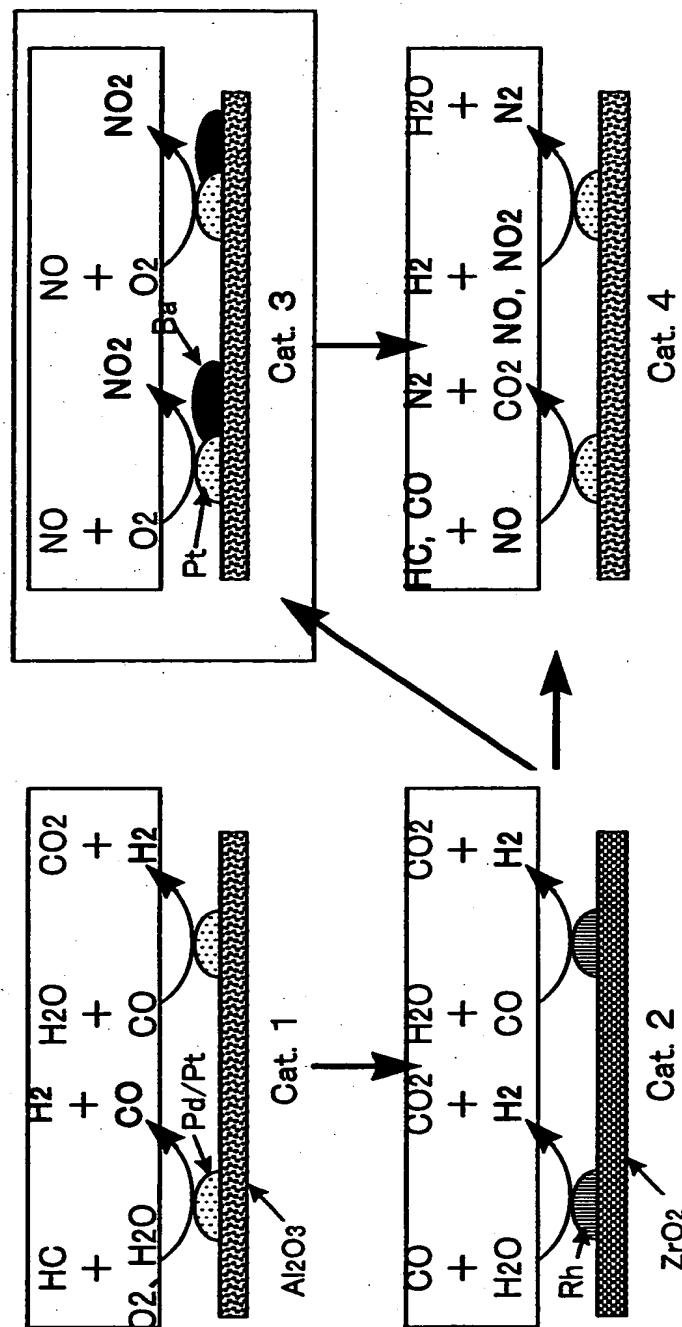
2 NO_x浄化触媒

【書類名】 図面

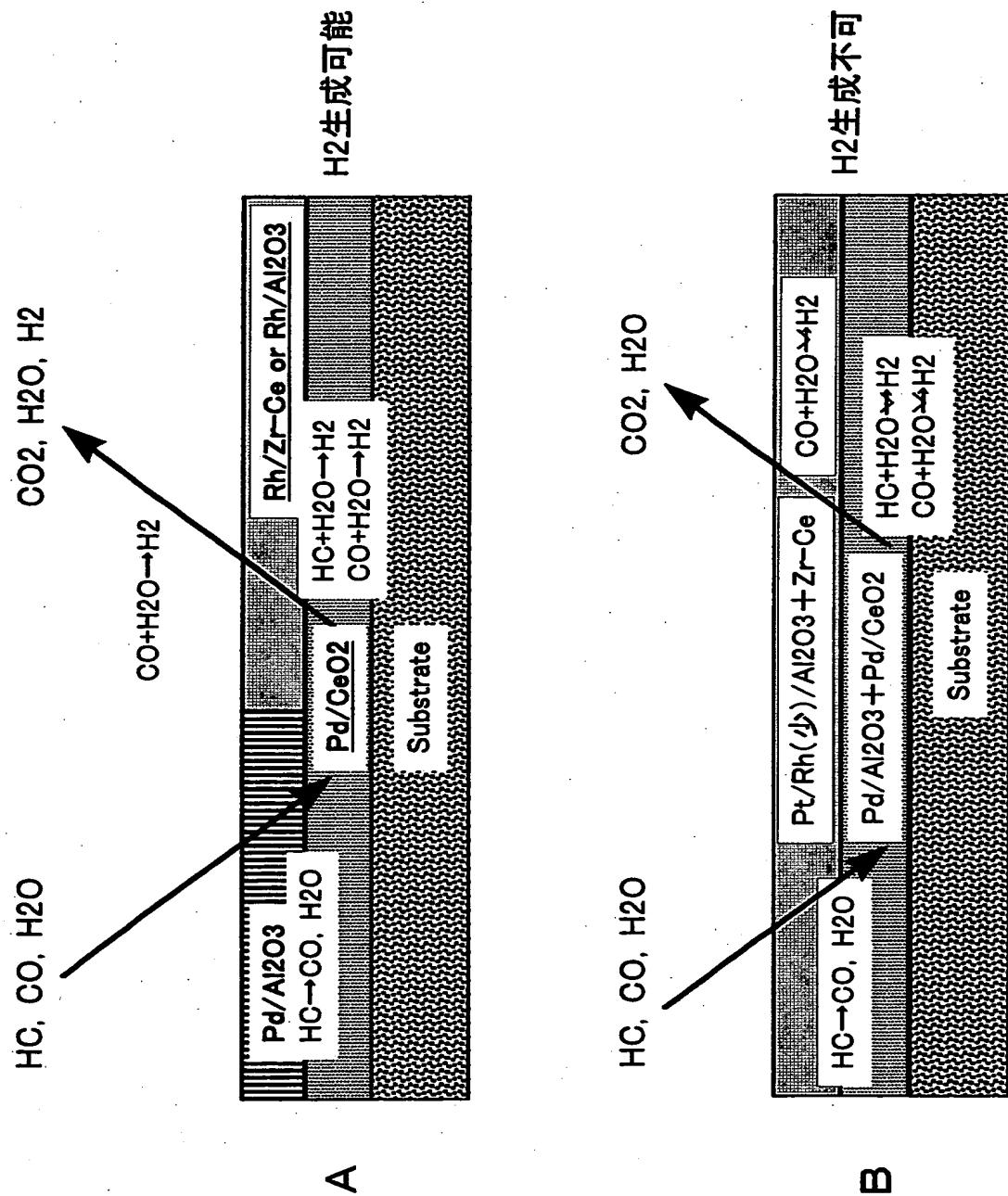
【図1】



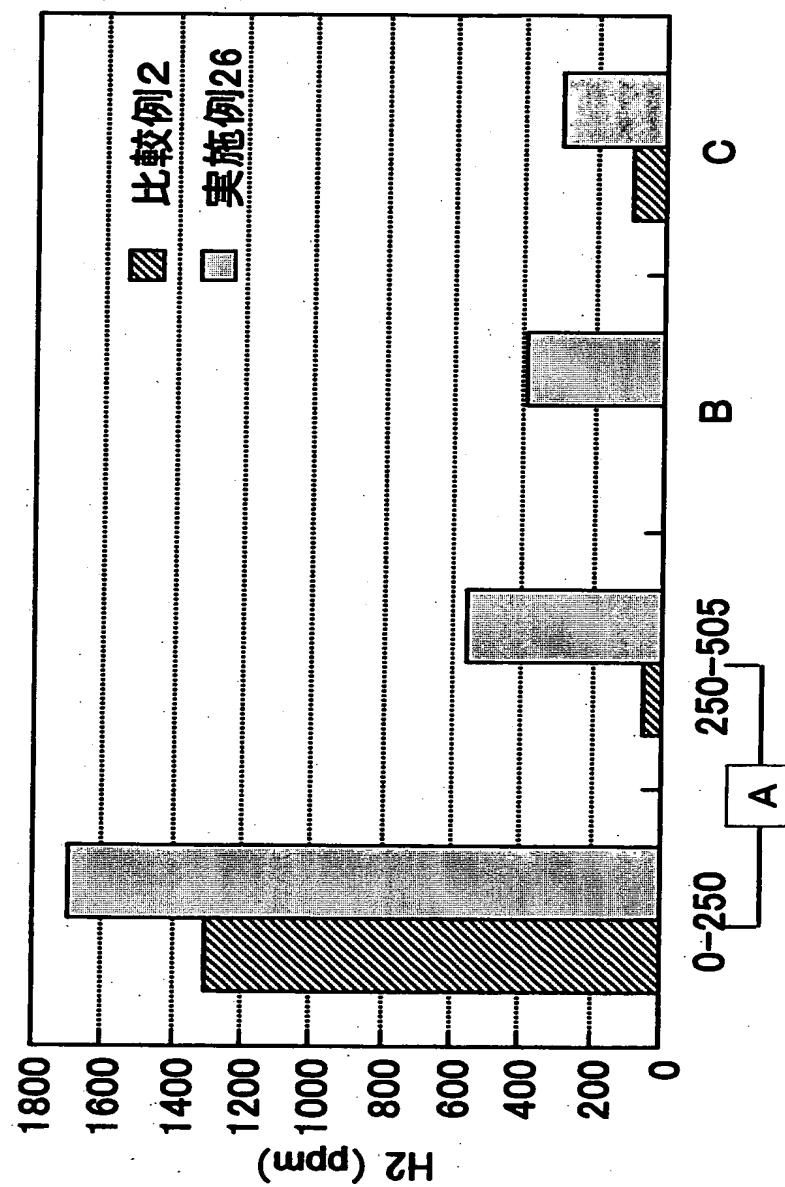
【図2】



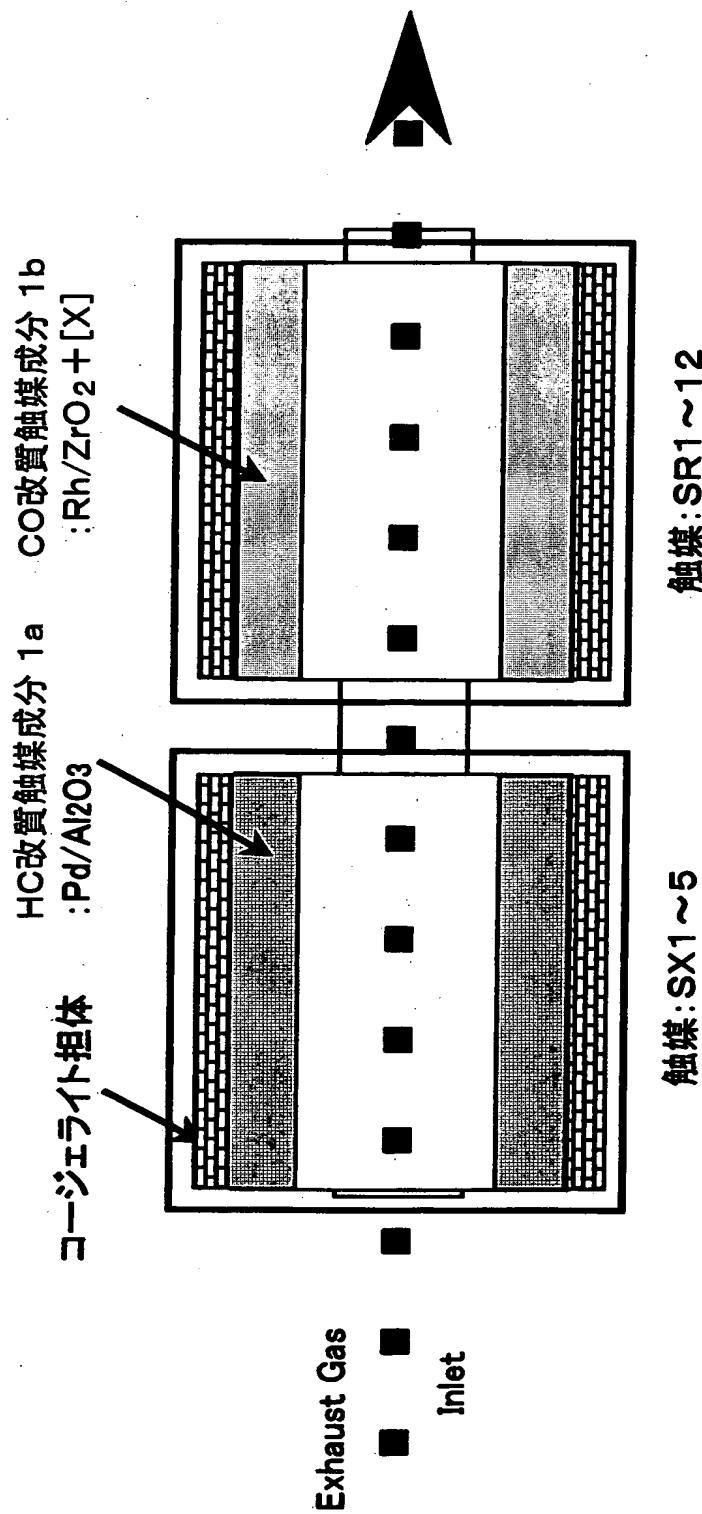
【図3】



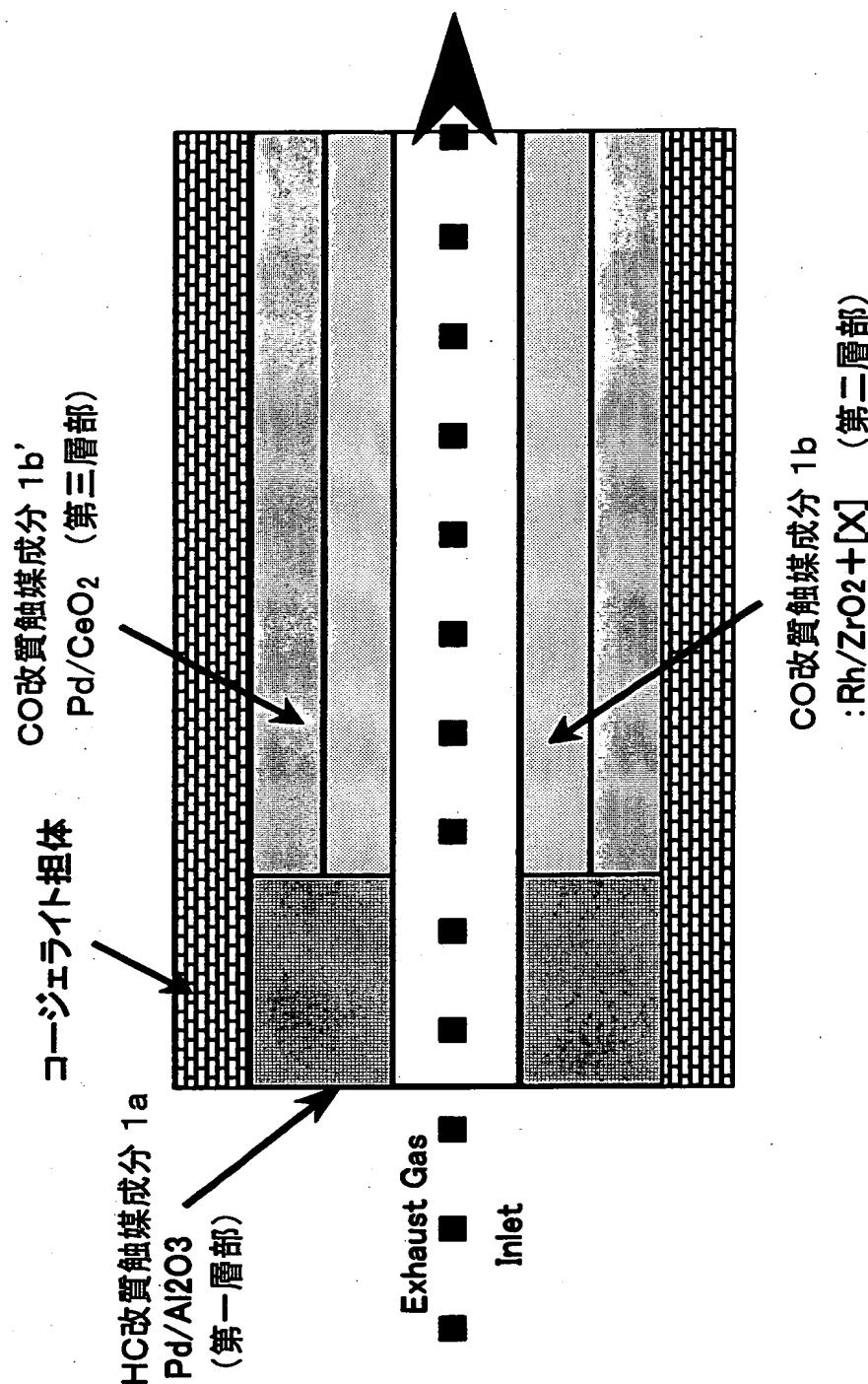
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰で走行することによる燃費向上効果を十分に享有でき、且つHC及びCO成分、特にエンジン始動直後の低温時であってもNOx浄化に適した還元剤を生成・供給して、排気ガス成分を効率良く浄化できるシステム及びこれに用いる排気ガス浄化触媒を提供すること。

【解決手段】 エンジンのガス通路に、高反応性還元剤生成触媒1及びNOx浄化触媒2を配置した排気ガス浄化システムとする。上記高反応性還元剤生成触媒1が、上記ガス通路の上流側にHC改質触媒成分1aを、下流側にCO改質触媒成分1bを有する排気ガス浄化システムとする。上記NOx浄化触媒2の上流側にNO₂生成触媒を備える。

上記HC改質触媒成分1aとしてパラジウム及び／又は白金と、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属などを含有し、パラジウム及び／又は白金を0.1～50g/L、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を5～100g/L含有する。上記CO改質触媒成分1bとしてロジウムを0.1～50g/L、ジルコニア酸化物を10～300g/L含有する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名 日産自動車株式会社